JÓZEF DĄBROWSKI

STUDIA NAD CELULOZĄ LNIANĄ

Praca ta została przedstawiona w Uniwersytecie Jagiellońskim na Wydziale Filozoficznym, celem uzyskania stopnia doktora filozofii i przyjęta przez referentów: prof. dra Karola Dziewońskiego i prof. dra Bogdana Kamieńskiego

KRAKÓW 1937
DRUKARNIA UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO

JÓZEF DĄBROWSKI

STUDIA NAD CELULOZĄ LNIANĄ

Praca ta została przedstawiona w Uniwersytecie Jagiellońskim na Wydziale Filozoficznym, celem uzyskania stopnia doktora filozofii i przyjęta przez referentów: prof. dra Karola Dziewońskiego i prof. dra Bogdana Kamieńskiego

KRAKÓW 1937
DRUKARNIA UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO

Osobne odbicie z Rocznika Filozoficznego U. J. tom II 1936, pod redakcją
prof. dra Zdzisława Jachimeckiego

JÓZEF DĄBROWSKI

STUDIA NAD CELULOZĄ LNIANĄ [1]

Celuloza stała się oddawna przedmiotem żywego zainteresowania i studiów z powodu jej roli biologicznej oraz znaczenia w planowej gospodarce człowieka, w której przemysł celulozowy zajmuje poważne stanowisko. Chociaż mówimy dzisiaj o chemii celulozy, jako wyodrębnionym dziale chemii organicznej, to jednak mamy wciąż niedostateczne pojęcie o strukturze i własnościach tego wielocukrowca. To samo dotyczy pochodnych celulozy. Głównym powodem rozbieżności poglądów jest brak ścisłych kryteriów fizykochemicznej jednorodności badanych preparatów i dogodnych rozpuszczalników celulozy.

Na czoło zagadnień spornych wysuwa się zagadnienie budowy drobinowej celulozy. Wiadomo od dłuższego czasu, że w skład cząsteczki celulozy wchodzi grupa glikozowa, $C_6H_{10}O_5$, natomiast spornem jest zagadnienie, w jaki sposób reszty glikozowe są powiązane w drobinie celulozy oraz ile takich elementów $C_6H_{10}O_5$ wchodzi w skład jednej drobiny. Wszystkie wzory dotychczas proponowane dla cząsteczki celulozy opierają się na założeniach następujących:

1) Celuloza jest zasocjowanym bezwodnikiem glikozy.

2) Celuloza jest zasocjowanym bezwodnikiem wielocukrowca niższego, składającego się z dwóch lub trzech rodników glikozowych związanych glukozydowo.

3) Celuloza jest zbudowana z rodników glikozy związanych łańcuchowo za pomocą tlenu (tj. glukozydowo lub eterowo).

---

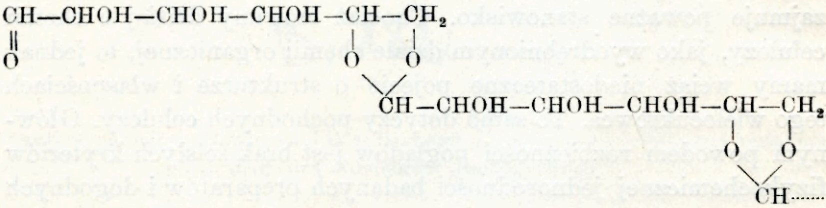
[1] Praca wykonana w Zakładzie Chemii Lekarskiej U. J. w Krakowie pod kierunkiem prof. L. Marchlewskiego, i przyjęta przez Radę Wydziału Filozoficznego U. J. jako praca doktorska.

F. C. Cross i E. J. Bevan[1], A. G. Green[2], L. Vignon[3] i H. Hibbert[4] uważali celulozę za układ asocjacyjny, utworzony z bezwodnika glikozy. Ich wzory nie tłumaczą jednak wielu własności celulozy, między innymi powstawania w czasie hydrolizy celulozy dwu-, trój-, cztero, oraz sześciosacharydu, które to wielocukry wyosobniono z produktów rozkładu celulozy[5].

H. Pringsheim[6] twierdzi, że celuloza jest zasocjowanym bezwodnikiem cellobiozy.

P. Karrer[7] podał wzór celulozy, w którym za jednostkę konstytucyjną przyjął t. zw. cellozan, bezwodnik dwusacharydu, cellobiozy.

Rezultaty badań ostatnich lat skłoniły chemików zajętych badaniem celulozy do zwrotu w pewnej mierze do założeń wzoru B. Tollensa[8].



Teoria makromolekularnej budowy drobiny celulozy, ujmująca cząsteczkę tegoż wielocukrowca jako agregat łańcuchowy pewnej ilości reszt glikozowych ($C_6H_{10}O_5$) zyskała zdecydowaną przewagę nad teorią asocjacyjną.

Wzór Sponslera i Dorego, wydedukowany na podstawie przesłanek z badań rentgenograficznych, został przekształcony wedle wymagań i rezultatów badań chemicznych przez W. N.

---

[1] F. C. Cross and E. J. Bevan, Cellulose, London (1918) s. 75.

[2] A. G. Green, Färber-Zeitung I **3**, 97 (1904). Chem. Zentralbl. 1069 (1904). A. G. Green and Berkin, Jour. Chem. Soc. **89**, 811 (1906).

[3] L. Vignon, Compt. Rend. **127**, 873 (1898).

[4] H. Hibbert, Jour. of Ind. and Eng. Chem. **13**, 256 (1921).

[5] R. Willstätter und L. Zechmeister, Berichte **62**, 722 (1929), tamże **64**, 854 (1931).

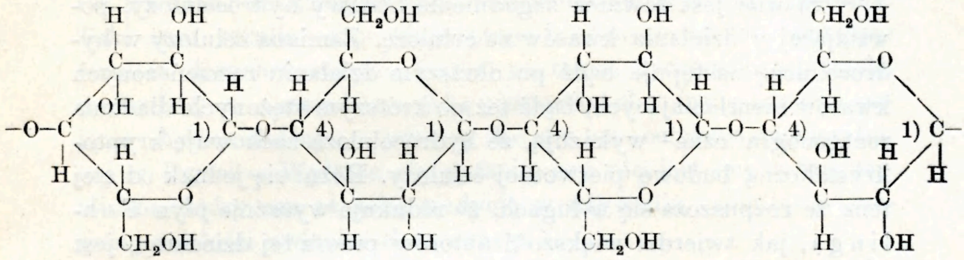
[6] H. Pringsheim, Cellulosechemie **2**, 60 (1920).

[7] P. Karer, Cellulosechemie **2**, 127 (1921).

[8] Podręcznik tegoż autora, Handbuch der Kohlehydrate 3. Aufl. J. Barth, Leipzig 1914, s. 564.

H a w o r t h a oraz H. M a r k a i K. M e y e r a i w tej formie stosunkowo najlepiej tłumaczy całokształt naszej wiedzy o celulozie.

Wzór H a w o r t h a oraz M e y e r a i M a r k a opiera się na założeniu, że celuloza jest zbudowana z rodników glikozopyranozowych, posiadających wolne grupy wodorotlenowe obok węgli 2, 3 i 6. Rodniki łączą się za pomocą mostków tlenowych między węglem 1 jednej i 4 następnej cząsteczki glikozy.



Najmocniejszym dowodem słuszności podanego wzoru jest wyosobnienie wielocukrów z produktów hydrolizy celulozy takich, jak cellobioza, cellotrioza, cellotetraoza, celloheksaoza.

K. F r e u d e n b e r g[1] wykonał ostatnio wraz ze swymi współpracownikami szereg prac, które potwierdzają słuszność teorii makromolekularnej budowy drobiny celulozy. Są to prace nad kinetyką rozpadu łańcucha celulozy oraz nad wytrzymałością wiązań furanowych i pyranowych u cukrów.

H. S t a u d i n g e r[2] uzasadnia słuszność omawianego stanowiska na podstawie pomiarów lepkości różnych preparatów celulozy, z czego oblicza nawet wielkość cząsteczki.

Gdy chodzi o ilość reszt glikozowych ($C_6H_{10}O_5$) w drobinie celulozy, to zdania są zbyt rozbieżne. H a w o r t h podaje około 200. H. S t a u d i n g e r dowodzi istnienia znacznie większej liczby reszt $C_6H_{10}O_5$ w drobinie celulozy.

Oczywiste, że trudności problemu budowy drobinowej celulozy przechodzą automatycznie na zakres badań pochodnych tego wielocukrowca. Szczególną rozbieżnością zdań cechują się studia

[1] K. F r e u d e n b e r g, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933, Verl. J. S p r i n g e r.

[2] H. S t a u d i n g e r, Farad. Soc. **29**, 18 (1933)

nad alkalicelulozą, hydrocelulozą, acetylocelulozą, ksantogenianem celulozy, czyli t. zw. wiskozą, oksycelulozą itd.

Dotąd nie wiemy bezspornie, co to jest alkaliceluloza, produkt powstający z celulozy pod działaniem NaOH lub KOH. Jedni badacze są zdania, że zachodzi tylko adsorbcja ługu przez celulozę, przy czym następuje zluźnienie włókna — inni twierdzą, że celuloza łączy się np. z NaOH, dając związek chemiczny o wzorze ($C_{12}H_{20}O_{10}NaOH/n$).

Sporne jest również zagadnienie budowy hydrocelulozy, powstającej z działania kwasów na celulozę. Zamiana celulozy w hydrocelulozę następuje bądź po dłuższym działaniu rozcieńczonych kwasów nieutleniających, bądź też po krótszym stężonych. Badania rentgenograficzne[1] wykazują, że hydroceluloza zachowuje kryptokrystaliczną budowę pierwotnej celulozy. Różni się jednak od niej tem, że rozpuszcza się w ługach, że redukuje wyraźnie płyn Fehlinga, jak twierdzi większość autorów prac z tej dziedziny, jest mniej hygroskopijna, odznacza się odmienną zdolnością barwienia niż celuloza.

Większość autorów utrzymuje, że przemiana celulozy w hydrocelulozę cechuje się zmianą chemiczną celulozy, w której występują wolne grupy aldehydowe. Tutaj trzeba wymienić prace E. Hausera i Neuensteina[2], P. Karrera[3], H. Pringsheima[4], Heusera i Jaymego[5].

Odmienne stanowisko zajął K. Hess[6]. dowodząc, że hydroceluloza nie zawiera wolnych grup aldehydowych. Odrębność własności tłumaczy zmianą stanu fizycznego celulozy. Produkt nazwany przez innych autorów hydrocelulozą Hess nazywa celulozą A.

W pracach Hessa i jego współpracowników nie można znaleźć wytłumaczenia zdolności redukcyjnych hydrocelulozy wobec płynu Fehlinga.

---

[1] R. O. Herzog, Naturwissenschaften **12**, 957 (1924).
[2] Cellulosechemie **3**, 89 (1922).
[3] P. Karrer, Helv. act. **4**, 811 (1921).
[4] H. Pringsheim, Cellulosechemie **2**, 57 (1921).
[5] Heuser und Jayme, Berichte **56**, 1242 (1923).
[6] Stanowisko wyłożone w cytowanym poniżej podręczniku na str. 447—450.

W. Weltzien i K. Nakamura[1] starali się usunąć podniesioną niejasność, przypuszczając, że substancje redukujące zjawiają się w czasie gotowania hydrocelulozy w alkaliach. Zmodyfikowali tedy metodę Schwalbego do oznaczania liczb miedziowych dla preparatów celulozowych. Rezultaty doświadczeń potwierdziły przewidywania.

O nieobecności wolnych grup aldehydowych w drobinie hydrocelulozy świadczą wyniki studiów L. Marchlewskiego i J. Skulmowskiego[2] nad hydrocelulozą otrzymaną z bawełny. Taki sam rezultat daje moja praca o celulozie ze lnu. Sumując rezultat dotychczasowych badań na temat hydrocelulozy, trzeba stwierdzić, że niewiadomo, jaką jednostkę chemiczną oznacza pojęcie »hydrocelulozy«, »celulozy A« czy też »celulozy rozpuszczalnej w ługach«. Wyłania się pytanie, czy nie jest ono raczej terminem, który ma za sobą tradycję w używaniu, zamiast wymaganej ścisłości związku chemicznego?

Podniesiona przez H. Osta[3], F. Kleina[4], H. Staudigera[5] kwestia niejednorodności trójacetylocelulozy domaga się rozwiązania. Należy ustalić, czy trójacetyloceluloza jest substancją chemicznie jednorodną o zmiennych własnościach fizycznych, czy też oznacza zespół wielocukrowców zacetylowanych, bliskich wielkością cząsteczki względem samej celulozy.

Celuloza lniana

Zbadanie własności celulozy lnianej oraz jej pochodnych jest zagadnieniem ciekawem nie tylko ze względów teoretycznych, lecz i gospodarczych. Włókno lniane jest poważnym surowcem celulozowym w Polsce. Przy wciąż wzrastającej gospodarce samowystarczalnej wszystkich państw w dobie powojennej trzeba poznawać w kraju wszystkie możliwości gospodarcze. Gruntowne poznanie procesów przeróbki włókna lnianego od strony chemicznej podnosi jego użyteczność w dużej mierze.

---

[1] W. Weltzien und K. Nakamura, Lieb. Annal. **440**, 290 (1924).

[2] L. Marchlewski i J. Skulmowski, Biochem. Zeitschr. B. **276**, 453 (1935).

[3] H. Ost, Lieb. Annal. **398**, 323 (1913).

[4] F. Klein, Kol. Zeitschr. **41**, 372 (1927).

[5] H. Staudinger, Berichte **63**, 2307 (1930).

Biorąc powyższy temat do opracowania, chodziło mi głównie, czy celuloza lniana, najdokładniej oczyszczona, wykaże jakieś odrębności cech fizykochemicznych w stosunku do bawełny i w jakim stopniu. Przez zbadanie własności celulozy lnianej usiłowałem zebrać fakty doświadczalne, któreby dały jakiś przyczynek do poruszonych we wstępie zagadnień budowy celulozy, hydrocelulozy, acetylocelulozy i metylocelulozy.

Studia kontynuowane przez L. Marchlewskiego i jego uczniów nad budową cukrów rozszerzyłem na celulozę lnianą. W głównej mierze chodziło mi o uchwycenie związku pomiędzy absorbcją światła nadfiołkowego, a innymi własnościami pochodnych celulozy lnianej. Szukałem odpowiedzi, czy metoda optyczna może nam zdradzić strukturalne tajemnice cząsteczki celulozy, których nie możemy rozwiązać na podstawie wyników innych metod badania. Chciałem się przekonać, czy różnorodność preparatów znajdzie swój wyraz w absorbcji światła nadfiołkowego i w jakiej mierze, czy wielocukrowce powstające z celulozy posiadają wolne grupy aldehydowe, czy też związane bezwodnikowo.

Watę lnianą, dokładnie oczyszczoną, poddawałem hydrolizie za pomocą kwasu siarkowego i solnego do d-glikozy, acetylowaniu różnymi metodami oraz metylowaniu. W pochodnych acetylowych oznaczałem zawartość grup acetylowych, mierzyłem kąt skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego, sodowego, lepkość względną przy pomocy wiskozymetru Ostwalda-Auerbacha oraz wyznaczałem liczby miedziowe. Głównie zwróciłem uwagę na absorbcję światła nadfiołkowego uzyskanych preparatów. Tak samo badałem trójmetylocelulozę. Ponadto zamieniałem celulozę w hydrocelulozę, którą badałem optycznie, chcąc wykazać rodzaj absorbcji światła nadfiołkowego przez tę substancję, nad której budową toczy się dyskusja do ostatnich czasów.

Część doświadczalna

Według C. F. Cross'a i E. J. Bevana[1] można uzyskać zupełnie czystą celulozę ze lnu przez oczyszczenie w następujący sposób: watę lnianą ekstrahuje się w aparacie Soxleta mieszaniną alkoholu i eteru (1:1), następnie po wysuszeniu na powietrzu gotuje się przez godzinę w 2 % roztworze NaOH, płócze wodą i bieli

[1] C. F. Cross and E. J. Bevan, Cellulose, London 1918, s. 218—224.

0·5 % roztworem podchlorynu sodowego, po czym myje się rozcieńczonym kwasem siarkowym i wodą, suszy na powietrzu. Tą metodą oczyszczałem celulozę lnianą, której używałem do badań. Watę bawełnianą, używaną do niektórych doświadczeń, czyściłem jedynie przez ekstrakcję mieszanką alkoholowo-eterową w aparacie Soxleta. Oczyszczoną celulozę lnianą hydrolizowałem do d-glikozy za pomocą 72 % kwasu siarkowego i kwasu solnego 41—42 %.

Hydroliza kwasem siarkowym

Przed hydrolizą oznaczyłem zawartość wody i popiołu w badanej celulozie. Zawierała 7·5 % wody i 0·07 % popiołu w przeliczeniu na suchą celulozę. W kolbie litrowej zalałem 9·3023 gramów celulozy lnianej 50 cm³ kwasu siarkowego, 72 %, i pozostawiłem przez tydzień w temperaturze pokojowej, potem rozcieńczyłem wodą zawartość kolby do jednego litra i w takim stanie pozostawiłem w spokoju na parę godzin. Wydzielił się i osiadł na dnie kolby ciemno-brunatny osad, który zebrałem na zważonym sączku i wysuszyłem do stałej wagi. Otrzymałem 0·1136 gramów osadu, na który składały się substancje niecelulozowe z waty lnianej oraz ewentualne produkty rozbudowy celulozy pod wpływem kwasu siarkowego, nierozpuszczalne w rozcieńczonym kwasie siarkowym.

Z przesączu wziąłem 500 cm³, dopełniłem wodą do 2000 cm³ i gotowałem na łaźni piaskowej pod chłodnicą zwrotną. Przed gotowaniem pobrałem 100 cm³ płynu i oznaczyłem w nim zawartość glikozy polarymetrycznie i metodą B e r t r a n d a. Kwas siarkowy usuwałem przed oznaczeniem przez wytrącenie stałym i suchym węglanem barowym i wysycenie roztworu dwutlenkiem węgla. Po przesączeniu od $BaSO_4$ i nadmiaru $BaCO_3$ oznaczałem glikozę. W ten sposób oznaczałem zawartość glikozy co dwie godziny w czasie hydrolizy.

Przy hydrolizie celulozy kwasem siarkowym nie można śledzić postępu hydrolizy przez pomiar kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego, ponieważ w pierwszych stadiach hydrolizy wielkość kąta skręcenia przewyższa prawie dwukrotnie wartość, którąby odpowiadała wartości glikozy w przypadku teoretycznej zamiany celulozy w d-glikozę. Obrazuje to załączone poniżej zestawienie:

Tabela 1

Czas hydrolizy w godzinach	Kąt skręcenia α w warstwie 4 dcm.	Ilość glikozy w gramach obliczona z α	Ilość gramów glikozy znaleziona w oznaczeniu metodą Bertranda
Przed gotowaniem . .	0·86°	16·38	3·10
po 2 godzinach . .	0·87°	16·57	4·06
» 4 » . .	0·80	15·24	7·64
» 6 » . .	0·70	13·33	8·64
» 8 » . .	0·65	12·38	9·00
» 10 » . .	0·53	10·10	9·22
» 12 » . .	0·52	9·90	9·80
» 14 » . .	0·50	9·52	10·00
» 16 » . .	0·50	9·52	10·00
» 18 » . .	0·50	9·52	10·14
Po dłuższym gotowaniu	0·41	7·81	10·08

Do hydrolizy użyłem 9·3023 gramów suchej celulozy, z czego po odliczeniu popiołu i osadu zebranego na sączku uległo hydrolizie 9·1822 gramów. Teoretyczna ilość glikozy, którą można otrzymać z tej ilości celulozy, wynosi 10·2030 gramów. Przyjmując powtarzające się wartości kąta α pod koniec hydrolizy jako wykładnik zawartości glikozy, otrzymuję w oznaczeniu polarymetrycznym 93·3% wydajności teoretycznej, a w oznaczeniu metodą Bertranda znaleziono 98·7%.

W celu zbadania zachowania się płynu przy hydrolizie kwasem siarkowym, wykonałem oznaczenie w zmienionych warunkach. Celulozę zalałem kwasem siarkowym, jak wyżej opisano i pozostawiłem na tydzień w spokoju, po czym rozcieńczyłem wodą do jednego litra i pozostawiłem w takim stanie przez 8 tygodni w temperaturze pokojowej. Następnie hydrolizowałem w sposób opisany przy pierwszym doświadczeniu. Stwierdzam identyczność w zachowaniu się badanego roztworu z poprzednim. Ilość glikozy obliczona z kąta α maleje w miarę gotowania, by w końcowym stadium dojść do relatywnej zgodności z ilością otrzymaną w oznaczeniu metodą Bertranda.

Do hydrolizy odważyłem 9·4025 gramów suchej celulozy, z czego po odliczeniu popiołu i czadu zebranego na sączku 9·2682 gramów celulozy zostało zhydrolizowanych. Z tej ilości można otrzymać teoretycznie 10·30 gramów glikozy. Z pomiaru polarymetrycznego otrzymałem 9·33 gramów glikozy (średnia z ostatnich oznaczeń), co stanowi 90·6% wydajności teoretycznej. W ozna-

Tabela 2

Czas hydrolizy w godzinach	Kąt *a* zmierzony w 4 dcm. warstwie	Ilość glikozy w gramach obliczona z *a*	Ilość gramów glikozy znaleziona w oznaczeniu metodą Bertranda
Przed gotowaniem . .	0·96	18·28	3·24
po 2 godzinach . .	0·97	18·48	5·07
» 4 » . .	0·93	17·71	7·92
» 6 » . .	0·81	15·43	8·05
» 8 » . .	0·73	13·90	9·32
» 10 » . .	0·66	12·57	9·86
» 12 » . .	0·60	11·43	9·91
» 14 » . .	0·50	9·52	9·84
» 16 » . .	0·48	9·14	9·87
Po dłuższym gotowaniu	0·49	9·33	--

czeniu metodą Bertranda znaleziono 9·855 gramów glikozy (średnia), tj. 95·7 % wydajności teoretycznej.

Hydroliza kwasem solnym

10·0324 gramów suchej celulozy lnianej rozpuściłem w 100 cm^3 HCl 41—42 %. Po trzech godzinach rozcieńczyłem wodą i hydrolizowałem przez gotowanie na łaźni piaskowej pod chłodnicą zwrotną. Sposób rozcieńczania i sączenia od wydzielonego, czerwonobrunatnego osadu taki sam, jak przy hydrolizie kwasem siarkowym. Przebieg procesu hydrolizy śledziłem tylko przez pomiar kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego, sodowego. Grubość warstwy badanego płynu wynosiła 4 dcm. Stwierdzam odmienne zachowanie się celulozy lnianej przy hydrolizie kwasem solnym, niż siarkowym. Wartości kąta α rosną w miarę postępu procesu hydrolizy do pewnego maksimum.

Wykonałem dwa oznaczenia, w których otrzymałem 93·5 i 93·3 % teoretycznej wydajności glikozy. Przy hydrolizie kwasem siarkowym otrzymałem 93·3 oraz 90·6 % (oznaczenie polarymetryczne), 98·7 i 95·7 % (oznaczenie metodą Bertranda).

Acetyloceluloza lniana

Badałem tylko trójacetylocelulozę, którą uzyskiwałem przez acetylowanie celulozy bezwodnikiem octowym w kwasie octowym lodowatym w obecności środków kondenzujących, jak kwas siarkowy i chlorek cynku. Acetylowanie w obecności H_2SO_4 przepro-

wadzałem z różnymi ilościami H_2SO_4 i śledziłem własności otrzymanych trójacetyloceluloz.

Na każdych 20 gramów celulozy daje się 75 cm^3 kwasu octowego lodowatego i odpowiednią ilość H_2SO_4, 75 cm^3 bezwodnika octowego, ogrzewa w temperaturze 40—50° C w ciągu 3—7 godzin, aż do zaniku włókien celulozy i powstania produktu rozpuszczalnego w chloroformie, na co należy zwrócić uwagę, jeżeli otrzymany produkt zamierza się badać w świetle nadfiołkowym. Zwykle pozostawia się jeszcze powstałą mniej lub więcej ruchliwą masę na jakiś czas w temperaturze pokojowej w celu równomiernego zacetylowania się całej celulozy. Trwało to kilka do kilkunastu godzin, zależnie od gatunku celulozy.

Uzyskaną z waty lnianej lepką masę rozpuszczałem w kwasie octowym lodowatym, roztwór filtrowałem, po czym wlewałem go cienkim strumieniem do dużego naczynia z zimną wodą wśród energicznego mieszania, celem wytrącenia acetylocelulozy w jaknajdrobniejszej postaci. Wytrąconą trójacetylocelulozę przemywałem wodą do zaniku reakcji na kwas octowy, suszyłem i rozpuszczałem w chloroformie, z którego wytrącałem acetylocelulozę alkoholem. Ostatnią czynność powtarzałem dotąd, aż acetyloceluloza wykazywała stałą wartość ekstynkcji w absorbcji światła nadfiołkowego, które to kryterium uwzględniałem w ocenie chemicznej czystości preparatu. Ilość H_2SO_4 zmieniałem w poszczególnych preparatach według postępu 18·16, 9·08, 4·54 i 0·18% w stosunku do ciężaru celulozy. Tak uzyskałem preparaty trójacetylocelulozy oznaczone w pracy Nr 1, 2, 3 i 4.

H. Ost[1] użył $ZnCl_2$ jako środka kondenzującego przy acetylowaniu celulozy. Dziesięć gramów celulozy zadaje się w naczyniu szklanym ze szlifowanym korkiem gorącym roztworem 20 gramów $ZnCl_2$ w 40 cm^3 kwasu octowego lodowatego, dokładnie miesza się, następnie dodaje się 40 cm^3 bezwodnika octowego, miesza i pozostawia na kilka godzin w temperaturze 30° C, po czym pozostawia się w temperaturze pokojowej przez 12 dni lub więcej, zależnie od gatunku celulozy. Koniec procesu kontroluje się podobnie jak przy metodzie poprzednio opisanej. Tak samo odbywa się wyosobnienie trójacetylocelulozy. Tą metodą otrzymałem trójacetylocelulozę oznaczoną Nr 5 i 6.

---

[1] H. Ost, Zeitschr. f. Ang.-Chem. **32**, 68 (1919).

Ponieważ metodą Osta uzyskuje się trójacetylocelulozę stosunkowo najmniej rozbudowaną, jak wskazują pomiary lepkości, przeto tej metody używałem najczęściej do uzyskania różnych preparatów trójacetylocelulozy zarówno ze lnu, jak i z bawełny (przy eksperymentach porównawczych). Celuloza poddawana działaniu alkaliów acetyluje się bardzo opornie metodą Osta, jeżeli po usunięciu alkaliów suszy się ją na powietrzu i przed acetylowaniem nie namoczy i wypłócze kwasem octowym lodowatym. Preparat Nr 5 acetylowałem przez 3 miesiące zanim cała ilość celulozy uległa zacetylowaniu. Preparat Nr 6 acetylowałem 25 dni, jednak celulozę lnianą myłem kwasem octowym lodowatym przed acetylowaniem.

Trójacetylocelulozę Nr 7 i 8 otrzymałem metodą W. L. Barnetta[1]. Celulozę acetyluje się bezwodnikiem octowym w kwasie octowym lodowatym w obecności chlorku sulfurylu, względnie chloru i dwutlenku siarki jako katalizatorów procesu.

Dziesięć gramów celulozy zadaje się 50 cm³ kwasu octowego lodowatego w naczyniu szklanym ze szlifowanym korkiem. Przepuszcza się strumień chloru w ciągu 30 sekund, odstawia w spokoju na pół godziny, po upływie której dodaje się 60 cm³ bezwodnika octowego i przepuszcza dwutlenek siarki w ciągu jednej minuty. Zamyka się naczynie i pozostawia w temperaturze pokojowej na jedną godzinę, wstrząsając od czasu do czasu zawartością naczynia. Po tym podnosi się temperaturę acetylowania do 65° C i pozostawia, dopóki celuloza nie rozpuści się na lepką, jednorodną masę. Po ochłodzeniu do 30° C pozostawia się w ciągu 12 do 14 godzin w spokoju, zadaje zawartość naczynia równą objętością chloroformu, wlewa do zimnej wody i płócze aż do zaniku reakcji na kwas octowy. Chloroform wraz z lotnymi zanieczyszczeniami usuwa się przez destylację z parą wodną, a powstałą trójacetylocelulozę w postaci białej, porowatej i łatwej do sproszkowania masy, suszy się i oczyszcza przez rozpuszczenie w chloroformie i strącenie alkoholem.

Według tej metody przygotowano trójacetylocelulozę Nr 7. Preparat Nr 8. przygotowano w podobny sposób z tym, że proces acetylowania skrócono. Acetylocelulozę wytrącono po przeprowa-

---

[1] W. L. Barnett, J. Soc. Chem. Ind. **40**, 8—10 T (1921), referat J. of. Chem. Soc. London, vol. CXX. Part I. p. 164 (1921).

dzeniu pierwszego stadium procesu, które podaje Barnett, natomiast pominięto pozostawienie preparatu na 12 względnie 14 godzin w temperaturze pokojowej.

Metyloceluloza

Jedną część celulozy macerowałem dwoma częściami NaOH w roztworze wodnym 30%. Do zawiesiny alkalicznej dodawałem acetonu w takiej ilości, aby nad nią tworzył warstwę 2 cm grubości. Mieszaninę ogrzewałem na kąpieli wodnej od 40—50° C, mieszałem energicznie i dodawałem stopniowo w ciągu godziny 4 części siarczanu metylu i 2 części NaOH (roztwór 30%). Po dodaniu wymienionych płynów mieszałem jeszcze pół godziny, po czym ogrzewałem do 90° C. Zobojętniałem kwasem octowym. Sączono przez sączek ogrzewany parą wodną. Uzyskany produkt przemywano gorącą wodą, suszono i ekstrahowano 3 razy acetonem.

Celulozę lnianą metylowałem 6—8 razy, zanim uzyskałem trójmetylocelulozę. Za każdym metylowaniem oznaczano grupy metoksylowe metodą Zeisel'a.

Oznaczanie grup acetylowych wykonano dwiema metodami: 1) H. Osta i T. Katayamy[1], 2) E. Knevenagel'a i K. Königa[2].

Tabela 3

Zestawienie oznaczeń grup acetylowych i wielkości kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego, sodowego. Badane preparaty skręcają w lewo.

Rodzaj preparatu	% grup acetyl.	$[\alpha]_D^{t.p.}$
Acetyloceluloza **1** (18·16%) . .	64·5	— 18·68°
» **2** (9·08%) . .	64·2	— 18·96
» **3** (4·54%) . .	63·0	— 20·96
» **4** (0 18%) . .	64·4	— 24·75
» **5** (met. Osta) . .	64·2	— 21·01
» **6** (» Osta) . .	63·5	— 20·43
» **7** (» Osta) . .	65·1	— 21·46
» **8** (» Barnetta)	64 0	— 20 84

Teoretyczna zawartość grup acetylowych w trójacetylocelulozie wynosi 62·5%. Badana przeze mnie trójmetyloceluloza za-

[1] Zeitschr. f. Angew. Chem. **29**, 1467 (1912).
[2] Zeitschr. f. Angew. Chem. **27**, 507 (1914).

wierała 43·3% grup metoksylowych. Skręcalność $[\alpha]_D^{t.p.}$ wynosiła — 15·97°.

Absorbcja światła nadfiołkowego

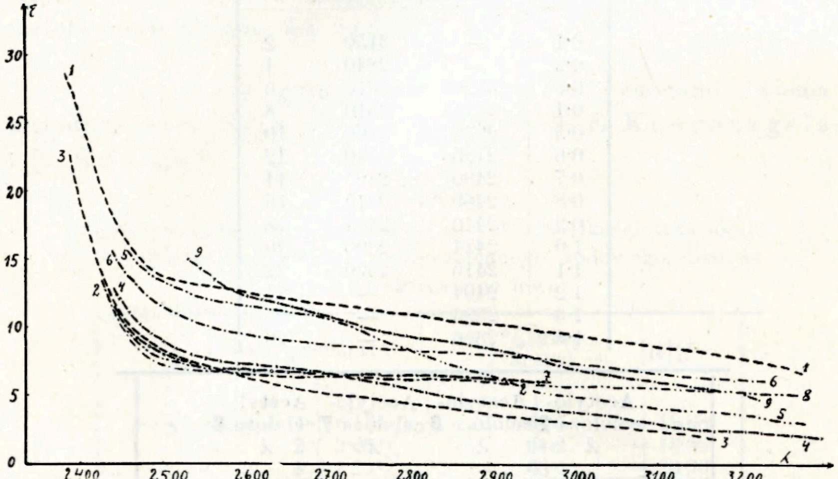
Do pomiaru absorbcji światła nadfiołkowego używałem aparatu Hilgera. Ekstynkcję molarną obliczałem według wzoru $\varepsilon = \frac{\alpha}{c \times d}$ w czym α oznacza ekstynkcję odczytaną na sektofotometrze, c — koncentrację wyrażoną w molach na cm³ roztworu, d — grubość warstwy płynu, w której dokonywano zdjęć. Molarność roztworu preparatów celulozy wyrażam w odniesieniu do elementu $C_6H_{10}O_5$. Zdjęć dokonywano w 0·1 mol. roztworach chloroformowych przy grubości warstwy $d = 0·5$ cm dla acetylocelulozy (prep.) **1** i **3** oraz przy $d = 1$ cm dla reszty preparatów.

Tabela 4 — rys. 1

α	Acetylo-celluoza **1** λ	Acetylo-celuloza **3** λ	ε
0·1	—	3150	2
0·2	—	2840	4
0·3	3520	2616	6
0·4	3175	2510	8
0·5	2935	2460	10
0·6	2735	2440	12
0·7	2490	2425	14
0·8	2460	2415	16
0·9	2440	2405	18
1·0	2424	2395	20
1·1	2415	2390	22
1·2	2404	—	24
1·3	2396	—	26
1·4	2386	—	28

α	Acetylo-celuloza **2** λ	Acetylo-celuloza **6** λ	Acetylo-celuloza **7** λ	Acetylo-celuloza **8** λ	ε
0.5	—	3530	—	3370	5
0·6	2895	3280	2925	2900	6
0·7	2505	3050	2685	2680	7
0·8	2475	2890	2505	2490	8
0·9	2460	2670	2475	2470	9
1·0	2450	2555	2460	2450	10
1·1	2446	2515	2445	2440	11
1·2	2440	2485	2436	—	12
1·3	2435	2470	2430	—	13
1·4	—	2455	—	—	14
1·5	—	2446	—	—	15

α	Acetylo-celuloza **4** λ	Acetylo-celuloza **5** λ	Metylo-celuloza λ	ε
0·1	3600	—	3970	1
0·2	3280	3510	3690	2
0·3	3090	3290	3495	3
0·4	2965	3110	3340	4
0·5	2845	3000	3220	5
0·6	2755	2920	3110	6
0·7	2665	2870	3005	7
0·8	2535	2820	2930	8
0·9	2500	2770	2840	9
1·0	2475	2730	2740	10
1·1	2460	2685	2685	11
1·2	2450	2550	2625	12
1·3	2440	2510	2575	13
1·4	—	2480	2550	14
1·5	—	2464	2530	15



Rys. 1

Wszystkie preparaty trójacetylocelulozy lnianej oraz metyloceluloza wykazują absorbcję ciągłą. Różnice w wielkości ekstynkcji pochodzą prawdopodobnie z różnic czystości poszczególnych preparatów.

Lepkości względne trójacetylocelulozy lnianej

Lepkość względną trójacetylocelulozy mierzyłem za pomocą wiskozymetru Ostwalda-Auerbacha[1].

Dane wiskozymetru:

długość kapilary	4·43	cm
promień kapilary	0·0545	«
długość rury kalibrowanej . .	150·0	«
promień rury kalibrowanej . .	0·508	«

Wiskozymetr Ostwalda-Auerbacha oprócz lepkości daje możność śledzenia zgodności względnie odchyleń od prawa Hagen'a-Poisseuille'a, które w zmodyfikowanej dla powyższego wiskozymetru postaci wyraża się wzorem:

$$\eta = \frac{(K - t)\, r^4 . g . s}{R^2 . 8 L . 2{\cdot}3026 \log . l}$$

przy czym

t = czas wypływu w sekundach przy stanie l, r = promień kapilary, g = stała grawitacyjna, R = promień rury kalibrowanej, L = długość Kapilary, l = droga w cm. Stałą K wyznaczamy graficznie, przy czym na osi rzędnych oznaczamy czas w sekundach, na osi odciętych log. l.

Ponieważ niektóre preparaty acetylocelulozy nie stosują się do prawa Hagen'a-Poisseuille'a, przeto nie można graficznie wyznaczyć wartości stałej K. W tych wypadkach musimy ograniczyć się do poznania lepkości względnej, η_{rel}, wyrażającej się równaniem $\eta_{rel} = \frac{l}{\Delta_n}$, gdzie l oznacza wysokość słupa cieczy przy każdorazowym odczytaniu po upływie różnych odstępów czasu (n — sekund), Δ_n oznacza średnią z dwóch różnic wysokości słupa cieczy, pochodzącą z trzech kolejnych odczytań.

Niżej podana tablica podaje schemat obliczeń[2].

---

[1] Kolloid-Zeitschr. **38**, 261 (1926).

[2] Nernst-Schönfließ. Einführung in d. math. Behandl. d. Naturwissenschaften. **8** Aufl., Berlin 1918, S. 307.

t czas w sekundach	l wysokość słupa cieczy w cm	Δ_{10} różnica dwóch odczytań	$\overline{\Delta}_{10}$ średnia z dwóch różnic	$\eta_{rel} = \frac{l}{\overline{\Delta}_n}$
0	60	—	—	—
10	42·8	17·2	15·45	2·77
20	29·1	13.7	11·85	2·46
30	19·1	10·0	8·75	2·18
40	11·6	7·5	—	—

$n = 10$ oznacza wskaźnik czasowy. Porównywać można lepkości względne o jednakowym wskaźniku.

Wiskozymetr cechowano przez oznaczenie lepkości gliceryny o ciężarze właściwym 1·243, w temperaturze 20° C

Pomiary lepkości względnej wykonano w roztworze chloroformowym (5% roztwory).

Tabela 5

Acetyloceluloza **1**			Acetyloceluloza **2**		
t	l	η_{rel}	t	l	η_{rel}
0″	135·3	—	0″	62·9	—
10″	102·8	3·5	10″	47·5	3·4
20″	76·0	3·1	20″	35 0	3·2
30″	53·5	2·6	30″	25·5	3·1
40″	35·3	2·3	40″	20·5	3·0
50″	22·7	2·0	50″	12·9	2·2
1 min.	13·1	1·7	1 min.	8·7	2·5
10″	7·0	1·4	10″	5·9	2·4
20″	3·3	—	20″	3·8	—

Acetyloceluloza **3**			Acetyloceluloza **4**		
t	l	η_{rel}	t	l	η_{rel}
0″	107·5	—	0″	108·0	—
10″	84·5	4·0	10″	86·5	5·7
20″	65·7	3·5	20″	69·5	4·3
30	50·0	3·6	30	54·0	3·8
40	37·9	3·4	40	41·1	4·6
50	27·9	2·9	50	31·4	3·5
1 min.	21·1	2·8	1 min.	23·3	3·2
10″	15·0	2·9	10″	16·8	3·1
20″	10·7	2·8	20″	12·5	3·2
30	7·4	2·6	30	8·9	2·9
40	5·1	—	40	6·4	—

Lepkości względne trójacetyloceluloz lnianych rosną w miarę skracania czasu acetylowania zarówno metodą Osta, jak i Barnetta. Acetylowanie celulozy w obecności H_2SO_4 daje produkty o bardzo niskiej lepkości względnej (η_{rel}) i to tym niższej, im więcej H_2SO_4 dodano do mieszaniny acetylującej. W preparatach 1, 2, 3, 4, 5 notują spadek η_{rel} równolegle ze spadkiem ciśnienia

Acetyloceluloza **5** (metodą Osta, 3 miesiące)			Acetyloceluloza **6** (metodą Osta, 25 dni)		
t	*l*	η_{rel}	*t*	*l*	η_{rel}
0″	107·0	—	0″	138·6	—
10″	91·0	5·9	10″	130·8	17·9
20	76·0	5·5	20	123·7	17·1
30	63·5	5·7	30	116·3	16·7
40	53·5	5·4	40	109·8	16·9
50	43·7	5·1	50	103·3	16·7
1 min.	36·5	5·3	1 min.	97·4	15·6
10″	29·9	4·9	—	—	—
20″	24·3	5·0	—	—	—
30	20·1	4·9	4 min.	33·3	16·6
40	16·1	4·5	10″	31·4	16·5
50	13·0	4·6	20″	29·5	16·8
2 min.	10·4	4·5	30	27·9	17·4
10″	8·4	4·7	40	26·3	16·4
20″	6·8	4·7	50	24·7	15·9
30″	5·4	—	5 min.	23·2	—

Acetyloceluloza **7** (metodą Barnetta)			Acetyloceluloza **8** (metodą Barnetta, czas skróc.		
t	*l*	η_{rel}	*t*	*l*	η_{rel}
0″	106·9	—	0″	123·5	—
10″	94·5	8·0	10″	116·1	17·1
20″	83·0	7·2	20	109·9	17·9
30	71·4	7·5	30	103·8	17·4
40	64·0	8·4	40	98·0	17·5
50	56·1	7·0	50	92·6	17·0
1 min.	48·0	7·3	1 min.	87·1	16·9
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
3 min.	9·7	7·2	8 min.	7·4	18·5
10″	8·2	6·3	10″	7·0	17·5
20″	7·1	7·1	20″	6·6	16·5
30	6·2	7·3	30″	6·2	17·7
40	5·4	7·2	40	5·9	17·7
50	4·7	6·9	50	5·6	16·0
4 min.	4·0	—	9 min.	5·2	17·3

Trójmetyloceluloza lniana (roztwór 5% w $CHCl_3$)					
t	l	η_{rel}	t	l	η_{rel}
0''	61·5	—	—	—	—
10''	60·2	48·2	—	—	—
20	59·0	47·2	9 min.	19·4	48·5
30	57·7	50·2	10''	19·0	47·5
40	56·7	49·3	20''	18·6	46·5
50	55·4	46·2	30	18·2	52·0
1 min.	54·3	47·2	40	17·9	44·8
—	—	—	50	17·4	43·5
—	—	—	10 min.	17·1	48·9
4 min.	37·2	46·5	—	—	—
10''	36·4	78·5	—	—	—
20''	35·7	47·6	—	—	—

słupa cieczy. Przy produktach małolepkich zwiększenie koncentracji badanego roztworu dwukrotnie podwyższa η_{rel} nieznacznie przy czym charakter zmiany η_{rel} od ciśnienia nie zmienia się. Podwojenie koncentracji roztworu acetylocelulozy lepkiej jak preparat 8 powoduje wzrost η_{rel} z 17 do 176. Różnice w η_{rel} znajdują potwierdzenie w zmianie liczb miedziowych poszczególnych odmian trójacetylocelulozy.

Lepkość względna trójmetylocelulozy przewyższa 2·5 razy η_{rel} najbardziej lepkich preparatów trójacetylocelulozy, co należy przypisać albo mniej posuniętej rozbudowie cząsteczki celulozy pod działaniem 30% NaOH, niż to ma miejsce w procesach acetylowania przy działaniu kwasów, albo właściwościom grup wprowadzonych do cząsteczki celulozy.

Studia porównawcze z bawełną

Zainteresowany zmianą lepkości względnej trójacetylocelulozy lnianej od ciśnienia, jej niskim rzędem wielkości, brakiem odchyleń od prawa Hagen-Poisseuille'a. które to odchylenie wielu autorów prac o lepkościach roztworów koloidalnych oraz o lepkościach pochodnych celulozy nazywa »lepkością strukturalną« — zbadałem szereg preparatów trójacetylocelulozy bawełnianej, ażeby ustalić przyczynę notowanego zachowania się trójacetylocelulozy lnianej.

W tym celu badałem zależność η_{rel} od czasu acetylowania, temperatury oraz działania czynników chemicznych na celulozę, a w szczególności NaOH.

Oczyszczoną watę bawełnianą poddano działaniu 18% roztworu NaOH przez 2 godziny. Jedną porcję celulozy traktowano NaOH w temperaturze pokojowej, drugą — w 35° C. Po tym wyciśnięto pod prasą nadmiar NaOH w ten sposób, żeby ciężar celulozy wraz z ługiem sodowym wynosił trzykrotną wartość zamoczonej celulozy. Otrzymaną alkalicelulozę pozostawiono przez 72 godzin, pierwszą próbkę w temperaturze pokojowej, drugą w 35° C. Następnie wymyto NaOH z celulozy najprzód wodą, po tym rozcieńczonym kwasem octowym, kwasem octowym lodowatym, wreszcie wodą. Celulozę suszono na powietrzu, po czym acetylowano ją metodą Osta. Stwierdzam wielką odporność tej celulozy na acetylowanie. Tą metodą otrzymano trójacetylocelulozę **1** i **2**.

Następnie przygotowano dwa preparatyty trójacetylocelulozy z bawełny metodą Barnetta w sposób opisany przy wacie lnianej. Preparat **3**, otrzymano przez ścisłe zachowanie warunków metody podanej przez Barnetta, preparat **4** — przez skrócenie czasu acetylowania o 12 godzin.

Ponadto przygotowałem kilka preparatów trójacetylocelulozy metodą Osta, zmieniając warunki acetylowania. Acetylocelulozę **5** otrzymano przez acetylowanie bawełny w ciągu 3 miesięcy, aby porównać z produktem podobnie uzyskanym z lnu. Acetylocelulozę 6 uzyskano przez acetylowanie 25 dni w temp. pok.

Tabela 6

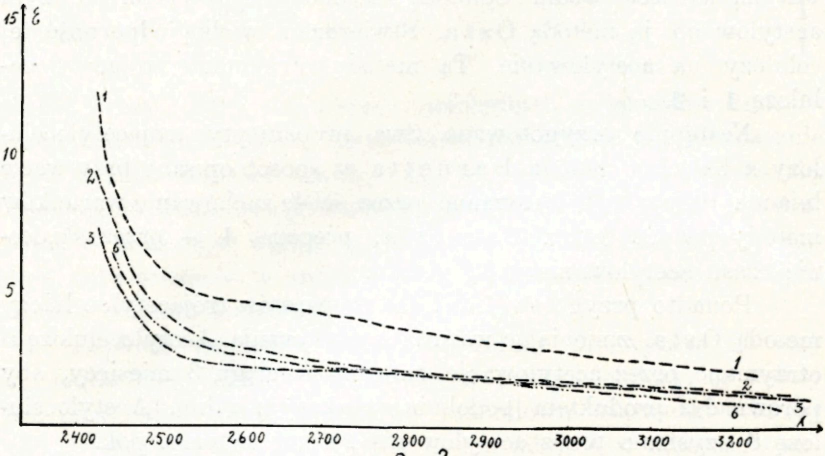
Zestawienie zawartości grup acetylowych i wielkości kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego, sodowego, trójacetylocelulozy bawełnianej.

	% gr. acet.	$[\alpha]_D^{t.p.}$
Acetyloceluloza 1	63·8	—21·69°
» 2	65·4	20·43
» 3	62·8	21·85
» 4	62·3	20·14
» 5	64·2	21·01
» 6	63·1	—
» 7	62·8	20·50
» 8	63·2	24·04
» 9	62·9	19·84
» 10	62·6	—
» 11	63·5	20·42
» 12	64·3	—

Acetylocelulozę 7 — przez 14 dni, temp. pok.
« 8 — « 12 « « «
« 9 — « 8 « « «

Zależność η_{rel} trójacetylocelulozy od czasu i temperatury procesu acetylowania badano przez przygotowanie następujących preparatów:

Acetyloceluloza 10 — acetylowano 8 dni w temp. 35° C.
« 11 — « 10 « « « 35° C.
« 12 — « 25 « « « 35° C.



Rys. 2.

Tabela 7. Rys. 2
Absorbcja światła nadfiołkowego.
Roztwory w $CHCl_3$. C = 0·1 mol., d = 1 cm.

α	acet. **1** λ	acet. **2** λ	acet. **3** λ	acet. **6** λ	ε
0·1	3670	4125	3360	3850	1
0·2	3220	3430	3005	3195	2
0·3	2930	2835	2506	2850	3
0·4	2730	2588	2475	2550	4
0·5	2542	2515	2455	2484	5
0·6	2495	2480	2440	2465	6
0·7	2472	2460	2430	2445	7
0·8	2455	2448		2432	8
0·9	2446	2440			9
1·0	2436	2426			10
1·1	2430				11
1·2	2425				12

Tabela 8

Lepkość względna acetylocelulozy z bawełny mierzona w 5°/₀ roztworze chloroformowym.

Acetyloceluloza 1			Acetyloceluloza 2			Acetyloceluloza 3		
t	*l*	η_{rel}	*t*	*l*	η_{rel}	*t*	*l*	η_{rel}
0″	63·5	—	0″	65·5	—	0″	59·5	—
10″	48·5	3·9	10″	47·5	3·0	10″	53·9	10·6
20	38·7	4·0	20	33·5	3·1	20	49.3	10·8
30	29·1	3·8	30	25·8	2·8	30	44·8	10 7
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
1 min.	13·4	3·5	1 min.	5·5	1·8	4 min.	5·9	9·1
10″	10·1	3·5	10″	3·2	—	10″	5·3	9·6
20	7·6	3·4				20″	4·8	—
30	5·6	3·4						

Acetyloceluloza 4			Acetyloceluloza 5			Acetyloceluloza 6		
t	*l*	η_{rel}	*t*	*l*	η_{rel}	*t*	*l*	η_{rel}
0″	137·0	—	0″	108·1	—	0″	141·3	—
10″	127·1	13·2	10″	97·3	9·6	10″	131·7	14·2
20	117·7	14·0	20	87·9	10·0	20	122·8	14·5
30	110·3	14·9	30	79·9	9·6	30	114·8	14·8
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
7 min.	5·6	14·0	4 min.	7·7	8·6	2 min.	61·1	13·6
10″	5·2	13·0	10″	6·8	8·5	10″	56·1	13·9
20″	4·8	12·0	20″	6·1	8 7	20″	52·9	—
30″	4·4	12·6	30	5·4	—			

Acetyloceluloza 7			Acetyloceluloza 8			Acetyloceluloza 9		
t	*l*	η_{rel}	*t*	*l*	η_{rel}	*t*	*l*	η_{rel}
0″	138·9	—	0″	147·0	--	0″	128·9	—
30″	126·0	11·1	30″	141·8	28·1	30″	124·1	26·7
60″	116·2	11·2	60″	136·9	28·5	60″	119·6	27·2
90″	105·3	10·3	90″	132·2	28 7	90″	115·3	28·1
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
16 min.	7·2	11·1	33 min.	14·9	29·8	33 min.	13·0	32·5
30″	6·6	11·0	30″	14·4	26·2	30″	12·6	28·0
60″	6·0	10·7	60″	13·8	27·6	60	12·1	26 9
90″	5·5	—	90″	13·4	—	90	11·7	—

Acetyloceluloza 10			Acetyloceluloza 11			Acetyloceluloza 12		
t	*l*	η_{rel}	*t*	*l*	η_{rel}	*t*	*l*	η_{rel}
0″	142·2	—	0″	139·0	—	0″	134·3	—
10″	129·8	11·3	10″	122·0	8·6	10″	106·9	4·3
20″	119·2	11·5	20	110·6	9·8	20	84·3	4·1
30″	109·1	11·1	30	99·4	9·0	30	65 7	3·8
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
5 min.	7·9	10·5	4 min.	6·7	7·4	1 min.	27·2	3·1
10″	7·1	9·5	10″	5·9	6·6	10″	19·4	2·8
20″	6·4	—	20″	4·9	7·0	20″	13·3	—

Z powyższych danych widać, że niema wybitniejszych różnic w zawartości grup acetylowych badanych preparatów trójacetylocelulozy lnianej i bawełnianej, w skręcalności płaszczyzny światła spolaryzowanego, ani w widmach absorbcyjnych światła nadfiołkowego. Natomiast występują różnice w lepkościach względnych. W jednakowych warunkach otrzymane trójacetylocelulozy ze lnu i bawełny wykazują nieznaczne różnice w rzędzie wielkości $\eta_{rel.}$ na korzyść preparatów z bawełny. Spadek $\eta_{rel.}$ notowany przy acetylocelulozach lnianych wraz ze spadkiem ciśnienia nie jest swoistą cechą tych preparatów, ponieważ można uzyskać takie same $\eta_{rel.}$ w trójacetylocelulozach bawełnianych, jeżeli acetylowanie spowoduje dalej idącą rozbudowę pierwotnej cząsteczki celulozy.

Na żadnym z badanych preparatów nie mogłem stwierdzić odstępstwa od prawa Hagen-Poisseuille'a, które szereg autorów prac o stosowalności tego prawa do układów koloidalnych wykazuje i nazywa »lepkością strukturalną« [1].

»Lepkość strukturalną« znajdowano także w roztworach preparatów celulozowych, jak acetylocelulozy, nitrocelulozy i inne [2].

Liczby miedziowe

Pomiary lepkości stwierdzają różnorodność badanych preparatów trójacetylocelulozy. Dla potwierdzenia tego faktu oznaczono ich zdolności redukujące. Nie można odnosić liczb miedziowych do samych preparatów trójacetylocelulozy, ponieważ w czasie oznaczania część produktu zmydla się i mamy przed sobą mieszaninę o nieznanym składzie, nie mniej liczby miedziowe rzucają wiele światła na stopień zróżnicowania poszczególnych odmian trójacetylocelulozy. Liczby miedziowe wyznaczałem metodą E. Hägglunda [3].

---

[1] Wo. Ostwald, Kolloid-Zeitschr. **36**, 99 (1925). Wo. Ostwald i Auerbach, K. Z. **38**. 261 (1926). K. Nishikawa, K. Z. **38**. 328 (1926). S. Tsuda, Kol. Z. **45**, 325 (1928). Wo. Ostwald, V. Trakas, R. Köhler, K. Z. **46**, 136 (1928). H. Fikeutseher i H. Mark K. Z. **49**, 135 (1929).

[2] I. Sakurada, Berichte d. D. Ch. G. **63**, 2027 (1930). K. Hess. i współpr. Ber. **64**, 408 (1931).

[3] Der Papier-Fabrikant. **17**, 301 (1919).

Wyniki oznaczeń:

Celuloza lniana, oczyszczona, l. m. = 0·4

Trójacetyloceluloza lniana

Preparat 1, l. m. = 13·2	Preparat 5, l. m. = 7·1
« 2, « « = 10·9	« 6, nie redukuje
« 3, « « = 8·5	« 7, l. m. = 11·8
« 4, » « = 6·2	« 8, nie redukuje.

Trójacetyluloza bawełniana

Preparat 1, l. m. = 3·3	Preparat 12, l. m. = 7·8
« 2, « « = 2·8.	

Reszta preparatów nie wykazała zdolności redukowania płynu Fehlinga. Zdolności redukujące badanych produktów zmieniają się w stosunku odwrotnym do zmian lepkości względnych.

Stanowisko w sprawie budowy celulozy i trójacetyloceluloz, reprezentowane przez większość chemików zajętych tym zagadnieniem, do których należą Haworth, Ost, Staudinger i wielu innych, znajduje w zebranym materiale doświadczalnym pełne uzasadnienie. Natomiast nie można wyników przedstawionych wytłumaczyć na podstawie poglądów na budowę celulozy tego kierunku, który reprezentował między innymi K. Hess. Na drodze odrębnych studiów należałoby ustalić, jaki szereg wielocukrów zacetylowanych, powstających z celulozy, daje notowaną zmianę lepkości i zdolności redukcyjnych.

Hydroceluloza lniana

Hydrocelulozę otrzymano przez rozpuszczenie celulozy w 42% HCl i wytrącenie wodą ziębioną. Dziesięć gramów waty lnianej zadałem 100 cm³ HCl 42% i wytrząsałem aż do całkowitego rozpuszczenia się celulozy, co trwało około 3 godziny. Roztwór koloidalny, lekko żółty, rozcieńczyłem wodą, przyczem wytrącił się biały osad hydrocelulozy. Osad zebrano na sączku, wymyto dokładnie wodą, alkoholem i eterem. Wysuszono. Uzyskana hydroceluloza w postaci białego proszku rozpuszczała się w 2 n NaOH z lekką opalescencją.

Roztwór hydrocelulozy badałem w świetle nadfiołkowym

[1] Biuletyn Pol. Akad. Umiej. 1929 r. Biochemische Zeitschr. B. **261**, **262**, **263** (1933).

w sposób, którym L. Marchlewski[1] i jego uczniowie badali zachowanie się innych cukrów w roztworach NaOH. Przygotowano 0·1 mol. roztwór hydrocelulozy i badano widmo absorbcyjne bezpośrednio po sporządzeniu roztworu, po 3, 7, 15, 22, 48 i 72 godzinach. Zdjęcia wykonano z roztworem hydrocelulozy w 2 n NaOH, przy grubości warstwy $d = 1$ cm.

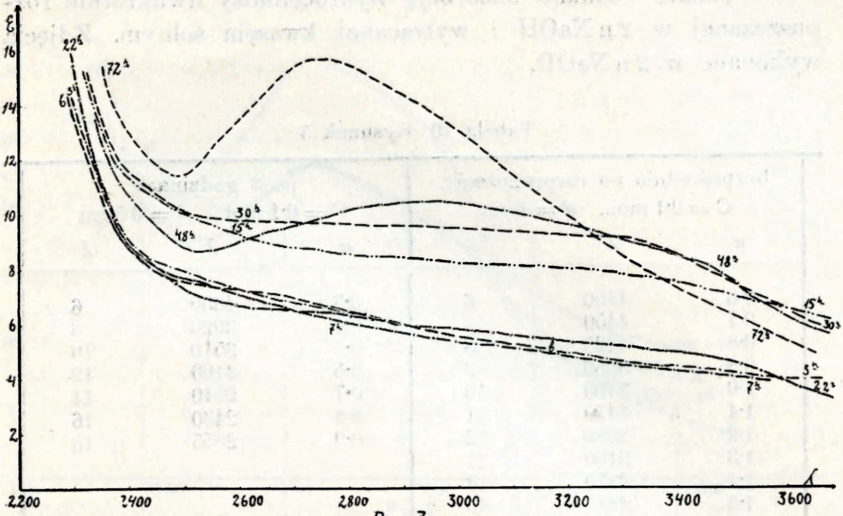
Tabela 9. Rys. 3

α	bezpośrednio λ	po 3^h λ	po 7^h λ	po 15^h λ	po 22^h λ	po 30^h λ	ε
0·3	—	—	—	—	3760	—	3
0·4	3570	3690	3530	4050	3580	—	4
0·5	3160	3160	3140	3850	3350	3790	5
0·6	2870	2900	2810	3700	2870	3630	6
0·7	2694	2655	2620	3500	2530	3540	7
0·8	2446	2495	2465	3220	2445	3450	8
0·9	2387	2405	2394	2650	2400	3340	9
1·0	2360	2364	2365	2505	2375	2515	10
1·1	2344	2345	2346	2425	2355	2430	11
1·2	2330	2334	2332	2375	2336	2382	12
1·3	2310	2318	2314	2355	2325	2360	13
1·4	2298	2305	2296	2342	2314	2343	14
1·5	—	—	—	2325	2305	2328	15

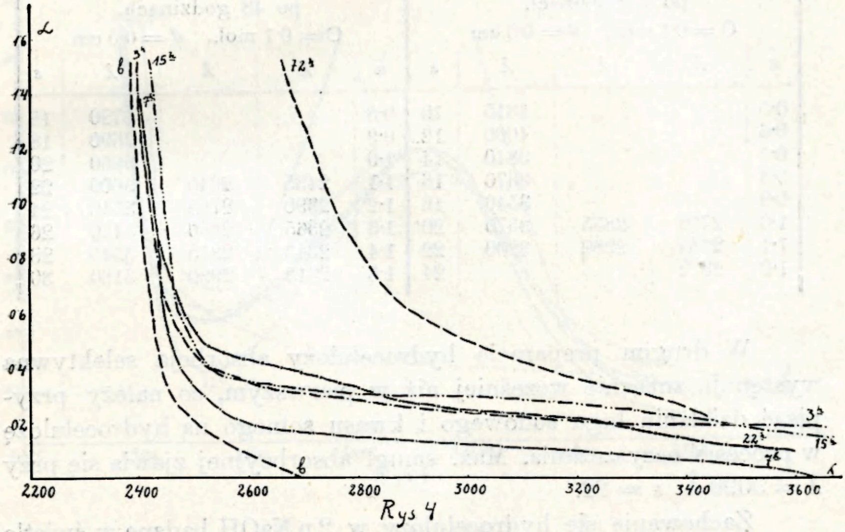
α	po 48^h			α	po 72^h			ε
	λ	λ	λ		λ	λ	λ	
0·4			4000	0·4			3800	4
0·5			3750	0·5			3680	5
0·6			3620	0·6			3535	6
0·7			3540	0·7			3430	7
0·8			3460	0·8			3340	8
0·9	2482	2600	3220	0·9			3260	9
1·0	2430	2790	3110	1·0			3200	10
1·1	2390			1·1			3130	11
1·2	2365			1·2	2445	2535	3070	12
1·3	2347			1·3	2400	2582	3010	13
1·4	2335			1·4	2375	2630	2935	14
1·5	2325			1·5	2356	2680	2840	15

Hydroceluloza lniana rozpuszczona w 2 n NaOH daje absorbcję ciągłą. Absorbcja selektywna zjawia się po dłuższym działaniu ługu sodowego. Maximum smugi absorbcyjnej zanotowano przy $\lambda = 2950$ Å, $\varepsilon = 10$. W miarę działania NaOH położenie maximum smugi przesuwa się do fal krótszych i ekstynkcja roztworu rośnie.

Równocześnie badałem zachowanie się przesączu po wytrąceniu hydrocelulozy z roztworu w 2 n NaOH zapomocą HCl.



Rys. 3.



Rys 4

Z 0·1 mol. roztworu hydrocelulozy brano 10 cm³, wytrącano hydrocelulozę 2 n HCl w ten sposób, aby roztwór posiadał reakcję słabo kwaśną, sączono, osad wymyto wodą i przesącz zebrano

dopełniając go do objętości 25 cm³. Absorbcję przesączu badano w warstwie 4 cm. Na rys. 4 podaję krzywe absorbcji przesączu.

Ponadto zbadano absorbcję hydrocelulozy dwukrotnie rozpuszczanej w 2 n NaOH i wytrącanej kwasem solnym. Zdjęcia wykonano w 2 n NaOH.

Tabela 10. Rysunek 5

bezpośrednio po rozpuszczeniu C = 0·1 mol., *d* = 1 cm		
α	*λ*	*ε*
0·6	4750	6
0·7	4450	7
0·8	4225	8
0·9	3880	9
1·0	3700	10
1·1	3470	11
1·2	3280	12
1·3	3100	13
1·4	2970	14
1·5	2885	15

po 3 godzinach C = 0·1 mol., *d* = 0 5 cm		
α	*λ*	*λ*
0·3	4350	6
0·4	3920	8
0·5	3510	10
0·6	3160	12
0·7	2540	14
0·8	2430	16
0·9	2355	18

po 7 godzinach C = 0·1 mol., *d* = 0·5 cm				
α	*λ*	*λ*	*λ*	*ε*
0·5			4315	10
0·6			4000	12
0·7			3840	14
0·8			3670	16
0·9			3540	18
1·0	2700	2835	3370	20
1·1	2565	2980	3200	22
1·2	2372			24

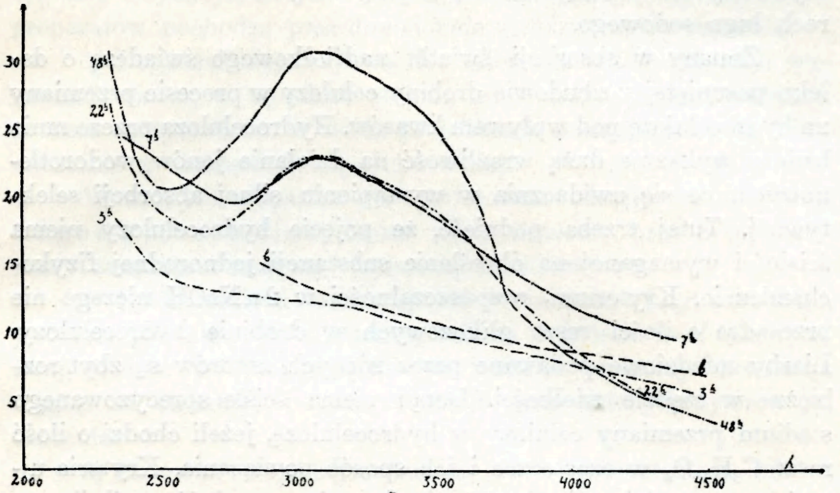
po 48 godzinach C = 0·1 mol., *d* = 0·5 cm				
α	*λ*	*λ*	*λ*	*ε*
0·8			3720	16
0·9			3690	18
1·0			3650	20
1·1	2435	2645	3600	22
1·2	2390	2765	3540	24
1·3	2365	2850	3470	26
1·4	2343	2915	3340	28
1·5	2315	2990	3160	30

W drugim preparacie hydrocelulozy absorbcja selektywna występuje znacznie wcześniej niż w pierwszym, co należy przypisać działaniu ługu sodowego i kwasu solnego na hydrocelulozę w procesie oczyszczania. Max. smugi absorbcyjnej zjawia się przy $\lambda = 3090$ Å, $\varepsilon = 22$.

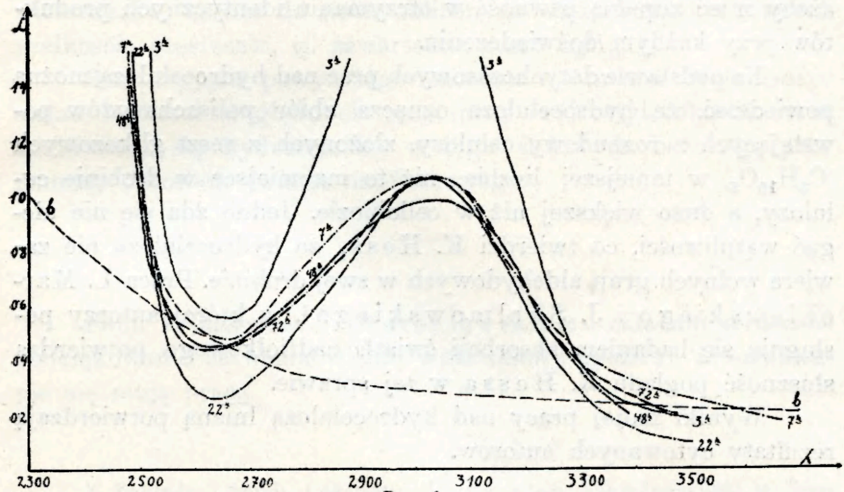
Zachowanie się hydrocelulozy w 2 n NaOH badane w świetle nadfiołkowym wskazuje na brak wolnych grup aldehydowych w drobinie hydrocelulozy niepoddawanej działaniu NaOH.

Absorbcja przesączów po wytrąceniu drugiego preparatu z roztworu NaOH jest bardzo duża w porównaniu z absorbcją

przesączów pierwszego preparatu. Rośnie silnie w miarę przetrzymywania hydrocelulozy w 2 n NaOH. W celu uchwycenia max.



Rys. 5.



Rys 6.

smugi absorbcyjnej przesączu musiałem go rozcieńczyć parokrotnie, w pierwszym zdjęciu do 2·5 objętości pierwotnej, w drugim — do 50, w trzecim, czwartym, piątym i szóstym zdjęciu — do 100 krotnej objętości pierwotnej. Krzywe absorbcji podaje rysunek 6.

Położenie max. smugi absorbcyjnej przesączu znajduje się przy $\lambda = 3017$ Å i nie przesuwa się z czasem w kierunku dłuższych czy też krótszych fal, jak przy innych cukrach w roztworach ługu sodowego.

Zmiany w absorbcji światła nadfiołkowego świadczą o daleko posuniętej rozbudowie drobiny celulozy w procesie przemiany na hydrocelulozę pod wpływem kwasów. Hydroceluloza przeze mnie badana wykazuje dużą wrażliwość na działanie jonów wodorotlenowych, co się uwidacznia w wystąpieniu silnej absorbcji selektywnej. Tutaj trzeba podnieść, że pojęcie hydrocelulozy niema ścisłości wymaganej na określenie substancji jednorodnej fizykochemicznie. Kryterium rozpuszczalności w 2 n NaOH niczego nie przesądza o ilości reszt glikozowych w drobinie hydrocelulozy. Liczby miedziowe podawane przez różnych autorów są zbyt rozbieżne w rzędzie wielkości. Dotąd niema ściśle sprecyzowanego stadium przemiany celulozy w hydrocelulozę, jeżeli chodzi o ilość reszt $C_6H_{10}O_5$ w cząsteczce i ich sposób powiązania. Kryteria ujmujące czas działania i stężenia kwasów są dość ogólnikowe, ażeby mieć zupełną pewność w otrzymaniu identycznych produktów przy każdym doświadczeniu.

Na podstawie dotychczasowych prac nad hydrocelulozą można powiedzieć, że hydroceluloza oznacza zbiór polisacharydów powstających z rozbudowy celulozy, złożonych z reszt glikozowych ($C_6H_{10}O_5$) w mniejszej liczbie, niż to ma miejsce w drobinie celulozy, a dużo większej niż w cellobiozie. Jedno zda się nie ulegać wątpliwości, co twierdzi K. Hess, że hydroceluloza nie zawiera wolnych grup aldehydowych w swej drobinie. Praca L. Marchlewskiego i J. Skulmowskiego[1], w której autorzy posługują się badaniem absorbcji światła nadfiołkowego, potwierdza słuszność poglądu K. Hessa w tej sprawie.

Wyniki mojej pracy nad hydrocelulozą lnianą potwierdzają rezultaty cytowanych autorów.

Omówienie wyników

1) Celuloza lniana, oczyszczona, wykazuje własności chemiczne takie same jak celuloza bawełniana, która jest prawie stuprocentową α-celulozą.

---

[1] Biochemische Zeitschr. B. **276**, S. 453 (1935).

2) Trójacetylocelulozy lniane, uzyskane różnymi metodami dają absorbcję ciągłą w świetle nadfiołkowym. Taką samą absorbcję daje trójmetyloceluloza. Różnice w ekstynkcji poszczególnych preparatów pochodzą prawdopodobnie z różnic w ich czystości.

3) Lepkości trójacetyloceluloz mierzone w jednakowych warunkach zależą w wysokim stopniu od sposobu przeprowadzenia procesu acetylowania. W wielu preparatach notuję spadek $\eta_{rel.}$ równocześnie z obniżeniem się słupa cieczy.

W żadnym wypadku nie stwierdzam odstępstwa od prawa Hagen-Poisseuille'a, które wielu autorów prac z tej dziedziny znajduje i nazywa »lepkością strukturalną«.

4) Hydroceluloza zachowuje się w roztworze ługu sodowego, podobnie jak inne cukry prostsze, badane w świetle nadfiołkowym. Bezpośrednio po rozpuszczeniu w 2 NaOH wykazuje absorbcję ciągłą, co świadczy o braku wolnych grup aldehydowych w jej drobinie.

5) Zarówno trójacetyloceluloza jak i hydroceluloza nie są substancjami jednolitymi fizykochemicznie, lecz oznaczają grupę wielocukrów, bardzo do siebie zbliżonych własnościami, a różnych wielkością cząsteczki, tj. zawartością reszt $C_6H_{10}O_5$.

Bez przyjęcia powyższego założenia nie można wytłumaczyć zmian lepkości względnych ($\eta_{rel.}$) przy trójacetylocelulozie oraz zachowania się hydrocelulozy w ługu sodowym, badanego przy pomocy absorbcji światła nadfiołkowego.

Panu Profesorowi L. Marchlewskiemu składam serdeczne podziękowanie za umożliwienie wykonania i życzliwe interesowanie się moją pracą.

Z Zakładu Chemii Lekarskiej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Maj, 1935 rok.
